

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 1 1 日  
Date of Application:

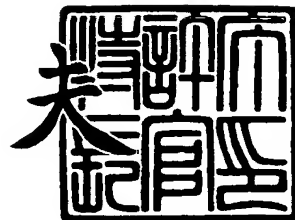
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 0 7 5 0 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 0 7 5 0 9 ]

出   願   人            ソニー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年   2 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290868902

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 細谷 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
福島株式会社内

【氏名】 山本 佳克

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110434

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 勝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 076186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011610

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第 1 の複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部にリチウム及びチタンを主成分とする第 2 の複合酸化物を含有する被覆層が形成されていることを特徴とする正極活物質。

【請求項 2】 上記第 1 の複合酸化物と上記第 2 の複合酸化物との重量比率が 96 : 4 ~ 65 : 35 であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 3】 上記第 2 の複合酸化物が、立方晶系のスピネル構造を有することを請求項 1 記載の特徴とする正極活物質。

【請求項 4】 平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  ~  $20\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 5】 正極活物質と負極活物質とを備える非水電解質二次電池において、

上記正極活物質として、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第 1 の複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部にリチウム及びチタンを主成分とする第 2 の複合酸化物を含有する被覆層が形成されてなる正極活物質を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム及びニッケルを主成分とする複合酸化物を含有する正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高温時の特性を改善するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型 VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、急速に需要を拡大している。そしてこれらの電子機

器の小型軽量化に伴い、ポータブル電源としての電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオンの挿入・脱離（ドーピング・脱ドーピング）を利用した、いわゆるリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、その需要は大きく、また、耐環境性を向上させることによる適用範囲の拡大も期待されている。

#### 【0003】

リチウムイオン電池に使用される正極活物質としては、層状岩塩構造を有するリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等が実用化されている。それぞれに長所短所があるが、容量、コスト、熱的安定性等のバランスが最も良いことから、リチウムコバルト複合酸化物が現在幅広く利用されている。これに対して、リチウムマンガン複合酸化物は容量が低く高温保存特性が若干悪いこと、リチウムニッケル複合酸化物は結晶構造の安定性が若干低く、サイクル特性や耐環境性、特に高温特性に劣ること等の欠点があるものの、原料の価格及び供給安定性の面ではリチウムコバルト複合酸化物より優れており、今後が大いに期待され研究が進められている。

#### 【0004】

リチウムニッケル複合酸化物に関しては、ニッケルの一部を他の元素で置換することによりサイクル特性を向上させる方法（例えば、特許文献1及び特許文献2等を参照）、特定の金属塩等を添加する方法（例えば、特許文献3等を参照）、正極合剤中のバインダーを規定する方法（例えば、特許文献4等を参照）等が提案されている。しかしながら、本発明者らが調査したところ、上述の特許文献1～特許文献4に記載の方法では、耐環境性、特に高温特性の改善効果は不十分なものであった。

#### 【0005】

また、リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極活物質の特性を改善する方法として、正極活物質の表面を導電剤や他の層状酸化物で被覆する方法（例えば、

特許文献 5～特許文献 7 等を参照) が提案されている。しかしながら、特許文献 5～特許文献 7 記載の方法では、正極活物質の被覆が不均一であることや、十分な効果を得るためには被覆量を大きくせざるを得ないといった不都合があり、これにより容量が低下するため高容量な電池に対しては適用が難しいことが確認された。

#### 【0006】

さらに、非水電解液を分解し難い金属又は金属酸化物を表面に分散保持させる方法(例えば、特許文献 8 等を参照) も提案されている。しかしながら、特許文献 8 に開示されているような金属又は金属酸化物はリチウムイオン伝導性が著しく低いために、当該金属又は金属酸化物を表面に存在させることによって正極活物質中へのリチウムイオンの挿入・脱離が阻害されることになり、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池は実使用上の性能としては不十分であった。また、開示された分散量ではその効果も不十分であった。

#### 【0007】

さらにまた、正極活物質の表面にチタンを含む表面層を形成する方法(例えば特許文献 9 及び特許文献 10 等を参照) も提案されているが、表面層にリチウムを存在させることについては考慮されておらず、特許文献 9 に記載された被覆量では高温作動時の特性改善に対する効果は不十分であった。

#### 【0008】

その他、リチウム複合酸化物粒子をアルカリ金属化合物及び金属酸化物の層で被覆した正極活物質(例えば、特許文献 11 等を参照) や、リチウム複合酸化物粒子の表面に別のリチウム遷移金属複合酸化物の層を形成した正極活物質(例えば、特許文献 12 等を参照)、リチウムコバルト複合酸化物と  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  等の酸化物系のリチウム化合物とを含む正極活物質を用いた非水電解質二次電池(例えば、特許文献 13 等を参照) が提案されているが、例えば特許文献 11 記載の技術では、被覆するための層にアルカリ金属化合物と金属酸化物との混合物を用いており、複合酸化物を用いる技術とは異なる。特許文献 12 記載の技術では、粒子と被覆層とでそれぞれ特定の元素を組み合わせることについては考慮されていない。特許文献 13 記載の技術は、リチウムコバルト複合酸化物とリチウム

化合物とを単に混合しているだけであり、リチウム化合物の被覆層を形成する考え方はない。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-37007号公報

【0010】

【特許文献2】

特開2001-35492号公報

【0011】

【特許文献3】

特開平7-192721号公報

【0012】

【特許文献4】

特開平10-302768号公報

【0013】

【特許文献5】

特開平7-235292号公報

【0014】

【特許文献6】

特開平11-67209号公報、

【0015】

【特許文献7】

特開2000-149950号公報

【0016】

【特許文献8】

特開平8-102332号公報

【0017】

【特許文献9】

特開2002-63901号公報

【0018】

【特許文献10】

特開 2001-256979 号公報

【0019】

【特許文献11】

特開 2001-313034 号公報

【0020】

【特許文献12】

特開平 8-162114 号公報

【0021】

【特許文献13】

特許第 2797390 号公報

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、正極活物質に被覆層を設けるという考え方は従来から存在するものの、被覆層を設けることに起因するリチウムイオン伝導性の低下を伴うことなく、リチウムニッケル複合酸化物の弱点である高温特性を大幅に改善することは、これまで極めて困難なものとされ、実現された例はない。

【0023】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極活物質において、リチウムイオン伝導性及び高温特性を両立することが可能な正極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、この正極活物質を用いることにより、高温時の特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述の目的を達成するべく、長期に亘り種々研究を重ねてきた。これらの研究の結果、リチウム複合酸化物の粒子と粒子表面に形成された被覆層とを有する正極活物質において、粒子と被覆層とで特定の元素を含むリチウム

複合酸化物をそれぞれ用いることにより、電解質の分解が抑制されるとともに、被覆層を形成することに起因するリチウムイオン伝導性の低下を抑制し得ることを見出すに至った。本発明は、このような研究結果に基づいて案出されたものである。

#### 【0025】

すなわち、本発明に係る正極活物質は、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部にリチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物を含有する被覆層が形成されていることを特徴とする。

#### 【0026】

以上のような正極活物質では、リチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物をリチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物で被覆するので、第1の複合酸化物と電解質等との直接の接触が抑制され、第1の複合酸化物による電解質の分解等が防止される。このため、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池の高温特性を向上することが可能となる。本発明の正極活物質は、既存の被覆層を有する正極活物質に比べて被覆層の付着状態が極めて良好であるが、この理由は、粒子が含有する第1の複合酸化物中のニッケルと被覆層が含有する第2の複合酸化物中のリチウム及びチタンとの相互作用に起因すると推定される。また、被覆層はリチウムを含有する第2の複合酸化物を含有するので、被覆層においてリチウムイオンが容易に拡散し、第1の複合酸化物からなる粒子と電解質との間でのリチウムイオン伝導性を低下させることがない。

#### 【0027】

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質と負極活物質とを備える非水電解質二次電池において、上記正極活物質として、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部にリチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物を含有する被覆層が形成されてなる正極活物質を含有することを特徴とする。以上の構成の非水電解質二次電池では、前記正極活物質の作用により、優れた高温特性が実現される。

## 【0028】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池について詳細に説明する。

## 【0029】

本発明を適用した正極活物質は、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物を含有する粒子と、粒子の表面の少なくとも一部に形成された、リチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物を含有する被覆層とを有するものである。

## 【0030】

第1の複合酸化物としては、層状構造を有し、リチウム及びニッケルを主成分とする、リチウムを挿入・脱離可能な複合酸化物を使用可能であり、例えば  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  [式中、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  であり、元素Mは、鉄、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti) からなる群の遷移金属元素、もしくはアルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム (Ga)、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種から選ばれる。] 等のリチウム遷移金属複合酸化物を使用することが好ましく、より具体的には  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$  等が挙げられる。また、第1の複合酸化物として、構成元素の一部を異種元素で置換した公知の材料も使用可能である。リチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物の付着が極めて良好となること、すなわち、被覆層の被覆状態が極めて良好となることから、第1の複合酸化物はニッケルを含有することが必要である。ニッケルを含まない場合には、第1の複合酸化物を含有する粒子の表面への第2の複合酸化物の付着が不十分となり、サイクル特性の向上効果が望めない。

## 【0031】

第2の複合酸化物としては、リチウム及びチタンを主成分とする複合酸化物を使用可能であり、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{T}$

i 3 O 7 等のリチウム複合酸化物が挙げられる。第 2 の複合酸化物は、立方晶系、単斜晶系、斜方晶系等のいずれであっても良いが、なかでも立方晶系のスピネル構造を有することが好ましい。また、第 2 の複合酸化物としては、例えば  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.9\text{O}_{12}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12}$  等、構成元素の一部を異種元素で置換した公知の材料も使用可能である。第 2 の複合酸化物がリチウムを含まない場合には、被覆層のリチウムイオン伝導性が著しく低下して、正極活物質としてのリチウムイオンの伝導性が低下し、非水電解質二次電池に用いられたときに容量やサイクル特性が低下する。なお、被覆層は、粒子の表面の少なくとも一部に形成されていればよいが、高温特性改善効果をより確実に得るためには、粒子表面全体が被覆されていることが好ましい。

#### 【0032】

正極活物質における第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物との構成比率は、重量比率として 96 : 4 ~ 65 : 35 の範囲とすることが好ましく、この範囲内とすることによって、非水電解質二次電池に用いられたときに容量の低下を引き起こすことなく、サイクル特性の改善を図ることが可能となる。第 2 の複合酸化物の比率がこの範囲を下回ると、サイクル特性の改善効果が不十分となり、逆に第 2 の複合酸化物の比率がこの範囲を上回ると、正極活物質に占める被覆層の割合が過剰となって特性の低下等の弊害を引き起こすおそれがある。

#### 【0033】

第 1 の複合酸化物を含有する粒子と第 2 の複合酸化物を含有する被覆層とから構成された正極活物質の平均粒子径（メジアン径）は、 $5\ \mu\text{m}$  以上、 $20\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、この範囲内とすることによって正極活物質全体で適度な比表面積を確保し、非水電解質二次電池に用いられたときにより優れた特性を発揮可能である。正極活物質の平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  未満になると、比表面積が大きすぎるために電解液との反応性が高くなり、電池特性の低下を引き起こすおそれがある。逆に正極活物質の平均粒子径が  $20\ \mu\text{m}$  を超えると、比表面積が小さくなるために電解質と正極活物質との間でのリチウムイオンの移動抵抗が大きくなり、この場合も電池特性の低下を引き起こすおそれがある。

#### 【0034】

上記の第1の複合酸化物を合成する方法は特に制限されないが、例えばリチウム、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、空気雰囲気又は酸素雰囲気中600℃～1100℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、合成方法としては、例えばニッケルを主成分とする無機塩の水溶液から共沈によって得た複合水酸化物に対して、水酸化リチウム等のリチウム源を混合し、空気雰囲気又は酸素雰囲気中で焼成する方法も可能である。さらに、上述の物性を実現可能であれば各種の固相合成、水熱合成等の任意の方法が使用可能である。なお、原料として、複合炭酸塩、有機酸塩、酸化物等を使用することも可能である。

#### 【0035】

上記の第2の複合酸化物は、例えば国際公開第99/03784号パンフレットに記載されるような乾式合成、水熱合成の他、公知の方法にて合成可能である。原料としても各種のリチウム化合物、チタン化合物等を使用することが可能である。

#### 【0036】

第1の複合酸化物を含有する粒子表面を第2の複合酸化物で被覆し、被覆層を形成する方法に関しては、上述の重量比率での付着を実現可能な手法であれば、特に制限されない。例えば、第1の複合酸化物及び第2の複合酸化物、又はこれらの前駆体を混合した後に熱処理を行い、第1の複合酸化物を含有する粒子上に第2の複合酸化物を付着させる方法や、両粒子に機械的に応力を加え第1の複合酸化物を含有する粒子の表面に第2の複合酸化物の粉体を圧縮し、物理的に付着させる方法、又は、ゾルゲル法に代表される様な湿式で第1の複合酸化物を含有する粒子上に第2の複合酸化物を析出させ、熱処理を行う方法等が適用可能である。

#### 【0037】

以上のような正極活物質は、第1の複合酸化物としてリチウム及びニッケルを主成分とする複合酸化物の粒子表面を、第2の複合酸化物としてリチウム及びチタンを主成分とする複合酸化物を含有する被覆層で被覆しているので、非水電解質二次電池に用いられたときに第1の複合酸化物と電解質との接触が防止される。このため、リチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物による電解

質の分解等が抑制され、サイクル特性や耐環境性の向上、特に高温時のサイクル特性の大幅な改善が可能である。また、被覆層はリチウムを主成分とする第2の複合酸化物を含有するので、粒子中の第1の複合酸化物及び電解質間のリチウムイオンの授受を妨げることがない。このため、被覆層を形成することによるリチウムイオン伝導性の低下が抑制される。特にこの正極活物質においては、粒子と被覆層とでそれぞれ特定の元素を選択して用いているので、すなわち第1の複合酸化物としてリチウムニッケル複合酸化物を、第2の複合酸化物としてリチウムチタン複合酸化物を、それぞれ用いているので、第2の複合酸化物による第1の複合酸化物粒子の被覆状態が極めて良好となり、従来の被覆層を有する正極活物質を用いた非水電解質二次電池に比べてサイクル特性の大幅な改善が可能である。

#### 【0038】

次に、上述の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の一例について図1を参照しながら説明する。

#### 【0039】

図1に示す非水電解液二次電池は、いわゆる円筒型と言われるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1の内部に、渦巻型電極体を有している。この渦巻型電極体は、正極活物質を有する帯状の正極2と負極活物質を有する帯状の負極3とが、イオン透過性を有するセパレータ4を介して多数回巻回されてなる。電池缶1は、例えばニッケルメッキが施された鉄により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放されている。また、電池缶1の内部には、渦巻型電極体を両端部分を挟み込むように一対の絶縁板5、6がそれぞれ配置されている。

#### 【0040】

電池缶1の開放端部には、電池蓋7と、この電池蓋7の内側に設けられた安全弁8及び熱感抵抗（Positive Temperature Coefficient：以下PTCと称する。）素子9とが、封口ガスケット10を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶1の内部は密閉されている。電池蓋7は、例えば電池缶1と同様の材料により構成されている。安全弁8は、PTC素子9を介して電池蓋7と電氣的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱等により電池の内圧が一

定以上となった場合に電池蓋 7 と渦巻型電極体との電氣的接続を切断する、いわゆる電流遮断機構を備えている。PTC 素子 9 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。封口ガasket 10 は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

#### 【0041】

正極 2 は、例えば正極活物質を含有する正極活物質層と正極集電体とを有している。正極集電体は、例えばアルミニウム等の金属箔により構成されている。正極活物質層は、例えば正極活物質と、グラファイト等の導電剤と、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤とを含有して構成されている。本実施の形態では、上述したような、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第 1 の複合酸化物を含有する粒子と、粒子の表面の少なくとも一部に形成された、リチウム及びチタンを主成分とする第 2 の複合酸化物を含有する被覆層とを有する正極活物質を用いる。

#### 【0042】

負極 3 としては、例えば対リチウム金属 2.0 V 以下の電位で電気化学的にリチウムをドーピング・脱ドーピング可能な材料が使用可能である。例示するならば難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用可能である。また、リチウムと合金を形成可能な金属及びその合金や、金属間化合物も利用可能である。酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的卑な電位でリチウムをドーピング・脱ドーピング可能な酸化物やその他窒化物等も同様に使用可能である。また、負極 3 として金属リチウム、リチウム合金等を使用することも可能である。

#### 【0043】

電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、有機高分子に非水溶媒と電解質塩を含浸させたゲル状電解

質のいずれも使用可能である。

#### 【0044】

非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等である。

#### 【0045】

固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質等いずれも使用可能である。無機固体電解質としては、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物とからなり、高分子化合物としてはポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を単独あるいは分子中に共重合、又は混合して使用することが可能である。この高分子固体電解質は、可塑剤（溶剤）を含むゲル状電解質であってもよいし、可塑剤を含まない完全固体電解質であってもよい。

#### 【0046】

ゲル状電解質のマトリックスとしては上記非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子が利用可能である。たとえばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、また、ポリ（アクリロニトリル）等が使用可能である。特に酸化還元安定性から、フッ素系高分子を用いることが好ましい。これらマトリックスに電解質塩を含有させることにより、イオン伝導性を賦与する。

#### 【0047】

上記電解質中で用いられる電解質塩はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等である。

#### 【0048】

本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシール型等の種々の形状にすることが可能である。

#### 【0049】

上記負極及び正極の電極の作製方法は問わない。材料に公知の結着剤、導電剤等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、材料に公知の結着剤等を添加し加熱して塗布する方法、材料単独又は導電性材料さらには結着剤と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法等がとられるが、それらに限定されるものではない。より具体的には、結着剤、有機溶剤等とを混合してスラリー状とした後、集電体上に塗布、乾燥して作製可能である。又は、結着剤の有無にかかわらず、活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより強度を有した電極を作製することも可能である。

#### 【0050】

電池の作製方法としては、正極及び負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に捲回する作製方法、電極とセパレータとを順次積層する積層方式等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば角型電池を作製するために正極及び負極を捲回する方式を採用する場合にも本発明は有効である。

#### 【0051】

以上のような非水電解質二次電池では、正極 3 に上述したような層状構造を有し、リチウム及びニッケルを主成分とする第 1 の複合酸化物の粒子表面が、リチウム及びチタンを主成分とする第 2 の複合酸化物を含有する被覆層で被覆される正極活物質を用いるので、第 1 の複合酸化物による電解質の分解等が抑制され、サイクル特性、特に高温特性の大幅な改善が可能である。また、第 2 の複合酸化物はリチウムを含有するので、第 1 の複合酸化物と電解質との接触を防止し

つつ、充分なリチウムイオン伝導性を確保することが可能である。

#### 【0052】

##### 【実施例】

次に、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0053】

##### サンプル 1

##### (第1の複合酸化物の合成)

市販の硝酸ニッケル、硝酸マンガンの水溶液として、Ni、Mnの比率がそれぞれ0.70、0.30となるように混合し、充分攪拌しながらアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。これを水酸化リチウムと混合し、酸素気流中、850℃で10時間焼成した後に粉碎し、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。得られた粉末を原子吸光分析により分析したところ、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ の組成が確認された。また、レーザー回折法により平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は $13\mu\text{m}$ であった。また、この粉末のX線回折測定を行ったところ、得られたパターンはICDDの09-0063にある $\text{LiNiO}_2$ のパターンに類似しており、 $\text{LiNiO}_2$ と同様の層状岩塩構造を形成していることが確認された。また、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: 以下SEMと称する。) により粉末を観察したところ、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集した球状の粒子が観察された。これを第1の複合酸化物とした。

#### 【0054】

##### (第2の複合酸化物の合成)

市販のアナターゼ型酸化チタンと水酸化リチウムとを $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$ となるように混合し、800℃で10時間焼成した後に粉碎し、リチウムチタン複合酸化物を得た。得られた粉末についてレーザー回折法により平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は $0.4\mu\text{m}$ であった。また、この粉末のX線回折測定を行ったところ、得られたパターンはICDDの26-1198にある立方晶系でスピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に対応するパターンが確認された。これを第

2の複合酸化物とした。

#### 【0055】

上記の第1の複合酸化物と第2の複合酸化物とを重量比率で90:10となるように混合した。ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョン装置（AM S-LAB）を用いて、この混合粉の粒子複合化処理を行った。この装置は、回転する円筒型の容器と容器内壁に沿って回転軸に並行に配置された半円柱型の固定棒とから構成され、遠心力により容器内壁に押し付けられた混合粉体を固定棒と容器内壁との隙間を通過させることにより、粉体に圧縮・せん断応力を加えて、一方の粒子を他方の粒子の表面上に圧縮・付着させるものである。本実施例では、この隙間を5mmに設定し、通過させる線速度を分速20mとして、第2の複合酸化物を第1の複合酸化物の表面に付着させた。付着後の粒子の平均粒子径をレーザー回折法により測定したところ、平均粒子径は $14\mu\text{m}$ であった。また、SEMにより粒子の表面及び断面を観察したところ、図2（a）の2次電子像、図2（b）のチタンの元素マッピング、及び図2（c）のニッケルの元素マッピングから明らかなように、ニッケルを主成分とする第1の複合酸化物の球形粒子上に、チタンを主成分とする第2の複合酸化物で構成される $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の層が形成されていることが確認され、これを正極活物質とした。

#### 【0056】

以上の正極活物質を用いて下記のように円筒型電池を作製し、高温時のサイクル特性を評価した。

#### 【0057】

正極活物質を86重量%と、導電剤としてグラファイトを10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（Polyvinylidene Fluoride：以下PVdFと称する。）を4重量%とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（N-Methyl-2-pyrrolidone：以下NMPと称する。）に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布・乾燥後、ローラープレス機で圧縮して帯状正極を得た。

#### 【0058】

次に、負極として、粉末状の人造黒鉛90重量%にPVdFを10重量%混合

し、NMPに分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で圧縮することで帯状負極を得た。

#### 【0059】

以上のように作製された帯状正極及び帯状負極を多孔性ポリオレフィンフィルムからなるセパレータを介して多数回巻回し、渦巻型の電極体を作製した。この電極体をニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板を配置した。次いで、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶の底部に溶接した。

#### 【0060】

一方、非水電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合比が1:1である混合溶液に  $1\text{ mol/dm}^3$  の濃度になるように  $\text{LiPF}_6$  を溶解して調製したものをを用いた。

#### 【0061】

最後に、上述の電極体が組み込まれた電池缶内に非水電解液を注入した後、絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子及び電池蓋を固定し、外径が  $18\text{ mm}$  で高さが  $65\text{ mm}$  の円筒型電池を作製した。

#### 【0062】

以上のようにして作製した非水電解液二次電池について、環境温度  $45^\circ\text{C}$ 、充電電圧  $4.20\text{ V}$ 、充電電流  $1\text{ A}$ 、充電時間  $2.5$  時間の条件で充電を行った後、放電電流  $2\text{ A}$ 、終止電圧  $2.75\text{ V}$  で放電を行い初期容量を測定した。さらに初期容量を求めた場合と同様にして充放電を繰り返し、 $100$  サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を求めた。

#### 【0063】

#### サンプル 2

サンプル 1 において、第 2 の複合酸化物を作製する際に、原料の混合比率及び焼成温度を変えることにより、単斜晶系の構造を有する  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1

と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0064】

サンプル 3

サンプル 1 において、第 2 の複合酸化物を作製する際に、原料の混合比率及び焼成温度を変えることにより、斜方晶系の構造を有する  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0065】

サンプル 4

サンプル 1 において、第 2 の複合酸化物を作製する際に、原料として  $\text{Ti}$  と  $\text{Mn}$  とが固溶した酸化物を用いることにより、立方晶系でスピネル構造を有する  $\text{Li}_4\text{Ti}_4.90\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{12}$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0066】

サンプル 5

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物を作製する際に、原料として硝酸マンガンを代えて硝酸コバルトを用い、混合比率及び焼成温度を変えることにより、 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0067】

サンプル 6

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物を作製する際に、原料として硝酸コバルトを追加し、混合比率及び焼成温度を変えることにより、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0068】

サンプル 7

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物に対して第 2 の複合酸化物を混合した後に粒子複合化処理を行わず、単に混合した状態とした。SEMによりこの混合物粒子の断面を観察したところ、図 3 (a) の 2 次電子像、図 3 (b) のチタンの元素マッピング、及び図 3 (c) のニッケルの元素マッピングに示すように、サンプル 1 とは異なり 2 種類の粒子が独立して分散している様子が観察された。これを正極活物質として用い、その他はサンプル 1 と同様に非水電解液 2 次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0069】

サンプル 8

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物に対して、第 2 の複合酸化物に代えて酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を同様に被覆させ、正極活物質として用いた。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0070】

サンプル 9

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物を作製する際に、原料として硝酸ニッケルに代えて硝酸コバルトを用い、混合比率及び焼成温度を変えることにより、 $\text{LiCoO}_{0.70}\text{MnO}_{0.30}\text{O}_2$  を合成した。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0071】

以上のサンプル 1 ～サンプル 9 の容量維持率の測定結果について、下記の表 1 に示す。

【0072】

【表 1】

	第1の複合酸化物	第2の複合酸化物	容量維持率 [%]
サンプル1	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	93.1
サンプル2	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	85.8
サンプル3	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	86.1
サンプル4	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{12}$	92.7
サンプル5	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	91.1
サンプル6	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	94.3
サンプル7	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (混合のみ)	70.4
サンプル8	$\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{TiO}_2$	68.0
サンプル9	$\text{LiCo}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	72.5

表1から明らかなように、サンプル1～サンプル6においては容量維持率が85%を上回り、極めて良好な結果となった。これに対して、比較例に相当するサンプル7～サンプル9では、容量維持率は70%前後である。以上の結果より、層状構造を有し、リチウム及びニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物粒子、並びにリチウム及びチタンを主成分とする複合酸化物を用いて複合化を行い、リチウム及びチタンを主成分とする複合酸化物でリチウムニッケル複合酸化物粒子を被覆することで、高温作動時の特性を大幅に向上させ得ることが確認された。また、サンプル1及びサンプル4～サンプル6では容量維持率が91.1%を上回り、特に高い容量維持率を示したことから、第2の複合酸化物として、立方晶系でスピネル構造を有するリチウム及びチタンを主成分とする複合酸化物を用いることが好ましいと判明した。また、サンプル7では容量維持率の向上効果がほとんど見られなかったことから、2種類の複合酸化物を単に混合するのではなく、複合化処理によりリチウムチタン複合酸化物でリチウムニッケル複合酸化物の表面を被覆することが必要であることがわかった。

## 【0073】

次に、第1の複合酸化物と第2の複合酸化物との最適な重量比率について検討した。

## 【0074】

サンプル10

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 80 : 20 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEM により粒子の断面を確認したところ、第 1 の複合酸化物の粒子が  $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  の厚さで第 2 の複合酸化物の粒子により被覆されていることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^\circ\text{C}$  での容量維持率を測定した。

#### 【0075】

##### サンプル 1 1

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 70 : 30 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEM により粒子の断面を確認したところ、第 1 の複合酸化物の粒子が  $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  の厚さで第 2 の複合酸化物の粒子により被覆されていることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^\circ\text{C}$  での容量維持率を測定した。

#### 【0076】

##### サンプル 1 2

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 65 : 35 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEM により粒子の断面を確認したところ、第 1 の複合酸化物の粒子が  $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  の厚さで第 2 の複合酸化物の粒子により被覆されていることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^\circ\text{C}$  での容量維持率を測定した。

#### 【0077】

##### サンプル 1 3

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 95 : 5 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEM により粒子の断面を確認したところ、第 1 の複合酸化物の粒子が  $0.5\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$  の厚さで第 2 の複合酸化物の粒子により被覆されていることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、

サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0078】

サンプル 14

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 97 : 3 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEMにより粒子の断面を確認したところ、第 2 の複合酸化物の粒子が第 1 の複合酸化物の粒子の表面の一部に付着していることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0079】

サンプル 15

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物と第 2 の複合酸化物とを混合させる際の混合比率を 60 : 40 と変えて第 2 の複合酸化物を第 1 の複合酸化物の表面上に付着させた。SEMにより粒子の断面を確認したところ、第 1 の複合酸化物の粒子が 2  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  の厚さで第 2 の複合酸化物の粒子により被覆されていることが確認された。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

【0080】

以上のサンプル 10 ~ サンプル 15 の容量維持率の測定結果について、サンプル 1 の結果と併せて下記の表 2 に示す。

【0081】

【表 2】

	混合比率 (A:B)	容量維持率 [%]
サンプル1	90:10	93.1
サンプル10	80:20	90.4
サンプル11	70:30	86.6
サンプル12	65:35	82.9
サンプル13	95:5	85.5
サンプル14	97:3	74.3
サンプル15	60:40	72.5

以上の結果より、第1の複合酸化物の表面に第2の複合酸化物を被覆させる際の重量比率を第1の複合酸化物：第2の複合酸化物＝96：4～65：35の範囲とすることが好ましく、特に95：5～65：35の範囲とすることが好ましいことが明らかとなった。

## 【0082】

次に、正極活物質の最適な平均粒子径について検討した。

## 【0083】

サンプル16

サンプル1において、第1の複合酸化物の合成条件を変えることにより、平均粒子径が $18\mu\text{m}$ の第1の複合酸化物を作製し、サンプル1と同様に第2の複合酸化物で被覆して正極活物質を作製した。作製された正極活物質の平均粒子径を測定すると平均粒子径は $19\mu\text{m}$ であった。その他はサンプル1と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして $45^\circ\text{C}$ での容量維持率を測定した。

## 【0084】

サンプル17

サンプル1において、第1の複合酸化物の合成条件を変えることにより、平均粒子径が $7\mu\text{m}$ の第1の複合酸化物を作製し、サンプル1と同様に第2の複合酸化物で被覆して正極活物質を作製した。作製された正極活物質の平均粒子径を測定すると平均粒子径は $9\mu\text{m}$ であった。その他はサンプル1と同様に非水電解液

二次電池を作製し、サンプル 1 と同様に 45℃での容量維持率を測定した。

【0085】

サンプル 18

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物の合成条件を変えることにより、平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  の第 1 の複合酸化物を作製し、サンプル 1 と同様に第 2 の複合酸化物で被覆して正極活物質を作製した。作製された正極活物質の平均粒子径を測定すると平均粒子径は 6  $\mu\text{m}$  であった。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様に 45℃での容量維持率を測定した。

【0086】

サンプル 19

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物の合成条件を変えることにより、平均粒子径が 3  $\mu\text{m}$  の第 1 の複合酸化物を作製し、サンプル 1 と同様に第 2 の複合酸化物で被覆して正極活物質を作製した。作製された正極活物質の平均粒子径を測定すると平均粒子径は 4  $\mu\text{m}$  であった。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様に 45℃での容量維持率を測定した。

【0087】

サンプル 20

サンプル 1 において、第 1 の複合酸化物の合成条件を変えることにより、平均粒子径が 2.3  $\mu\text{m}$  の第 1 の複合酸化物を作製し、サンプル 1 と同様に第 2 の複合酸化物で被覆して正極活物質を作製した。作製された正極活物質の平均粒子径を測定すると平均粒子径は 2.4  $\mu\text{m}$  であった。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様に 45℃での容量維持率を測定した。

【0088】

以上のサンプル 16～サンプル 20 の容量維持率の測定結果について、サンプル 1 の結果と併せて下記の表 3 に示す。

【0089】

【表 3】

	正極活物質の平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	容量維持率 [%]
サンプル1	14	93.1
サンプル16	19	88.2
サンプル17	9	90.5
サンプル18	6	84.8
サンプル19	4	70.1
サンプル20	24	73.0

以上の結果より、作製される正極活物質の平均粒子径は  $5\mu\text{m}$  以上、 $20\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、特に  $6\mu\text{m}$  以上、 $19\mu\text{m}$  以下とすることが好ましいことが明らかとなった。

【0090】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物を主成分としながらも、非水電解質二次電池に用いられたときに優れたリチウムイオン伝導性及び高温特性を両立することが可能な正極活物質を提供することが可能である。また、本発明によれば、上述の正極活物質を用いることにより、リチウムイオン伝導性及び高温特性の双方に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の非水電解液二次電池の一例を示す縦断面図である。

##### 【図 2】

サンプル 1 の正極活物質の SEM 像であり、(a) は 2 次電子像、(b) はチタンの元素マッピング、及び (c) はニッケルの元素マッピングである。

##### 【図 3】

サンプル 7 の正極活物質の SEM 像であり、(a) は 2 次電子像、(b) はチタンの元素マッピング、及び (c) はニッケルの元素マッピングである。

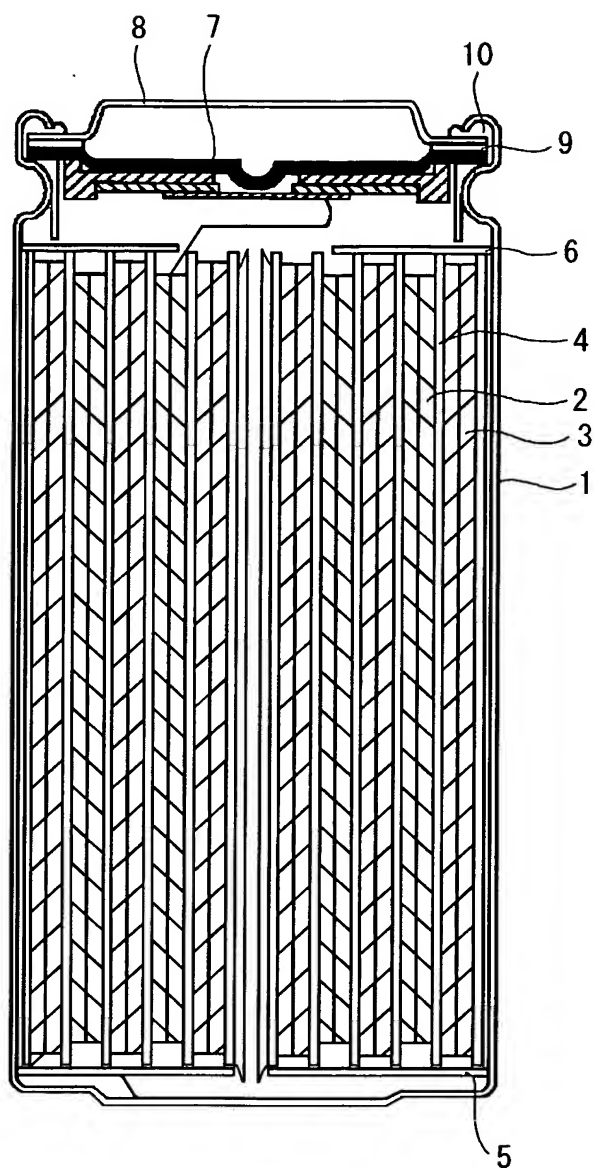
#### 【符号の説明】

1 電池缶、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5, 6 絶縁板、7 電池

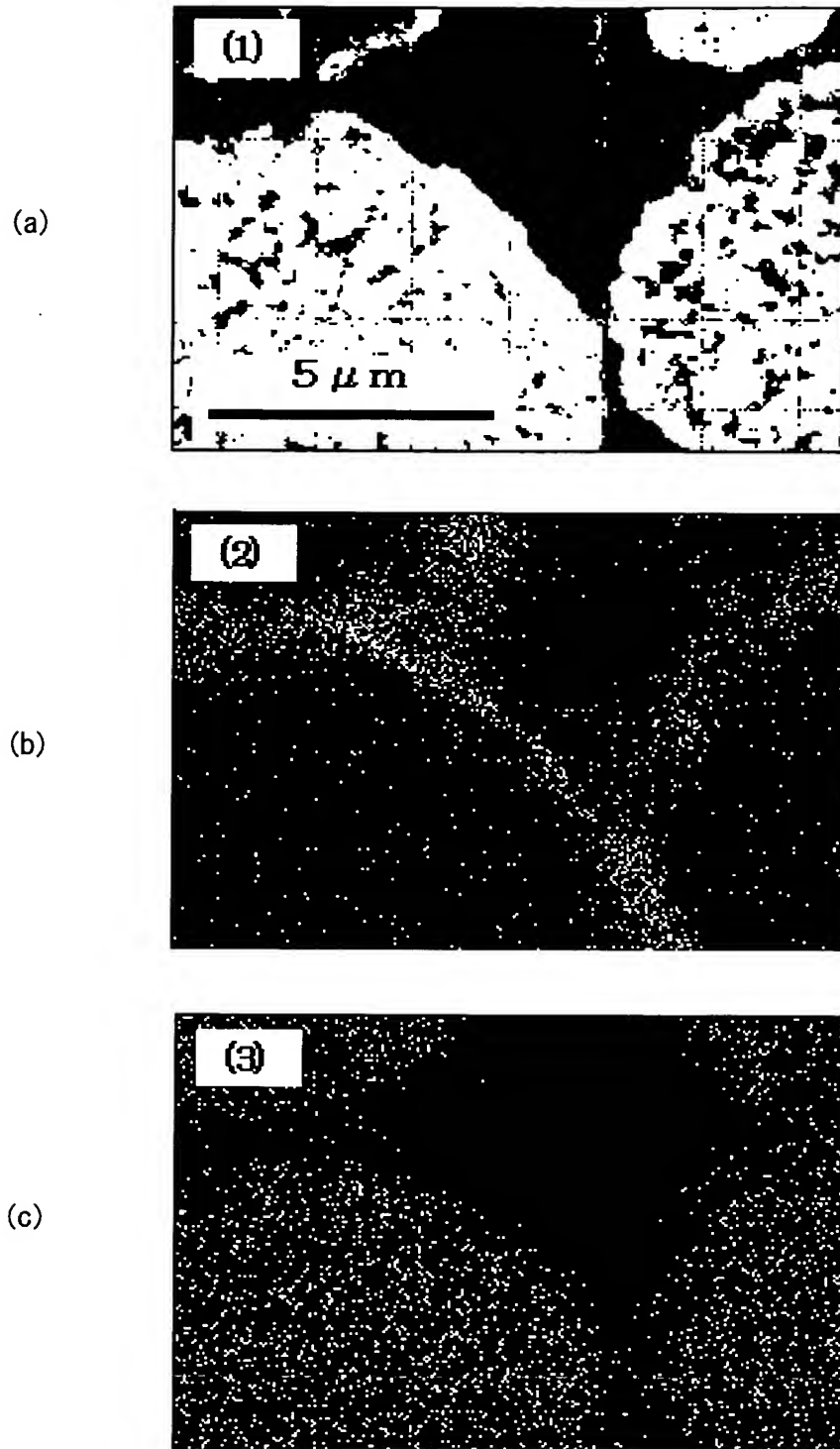
蓋、 8 安全弁、 9 P T C 素子、 1 0 封口ガスケット

【書類名】 図面

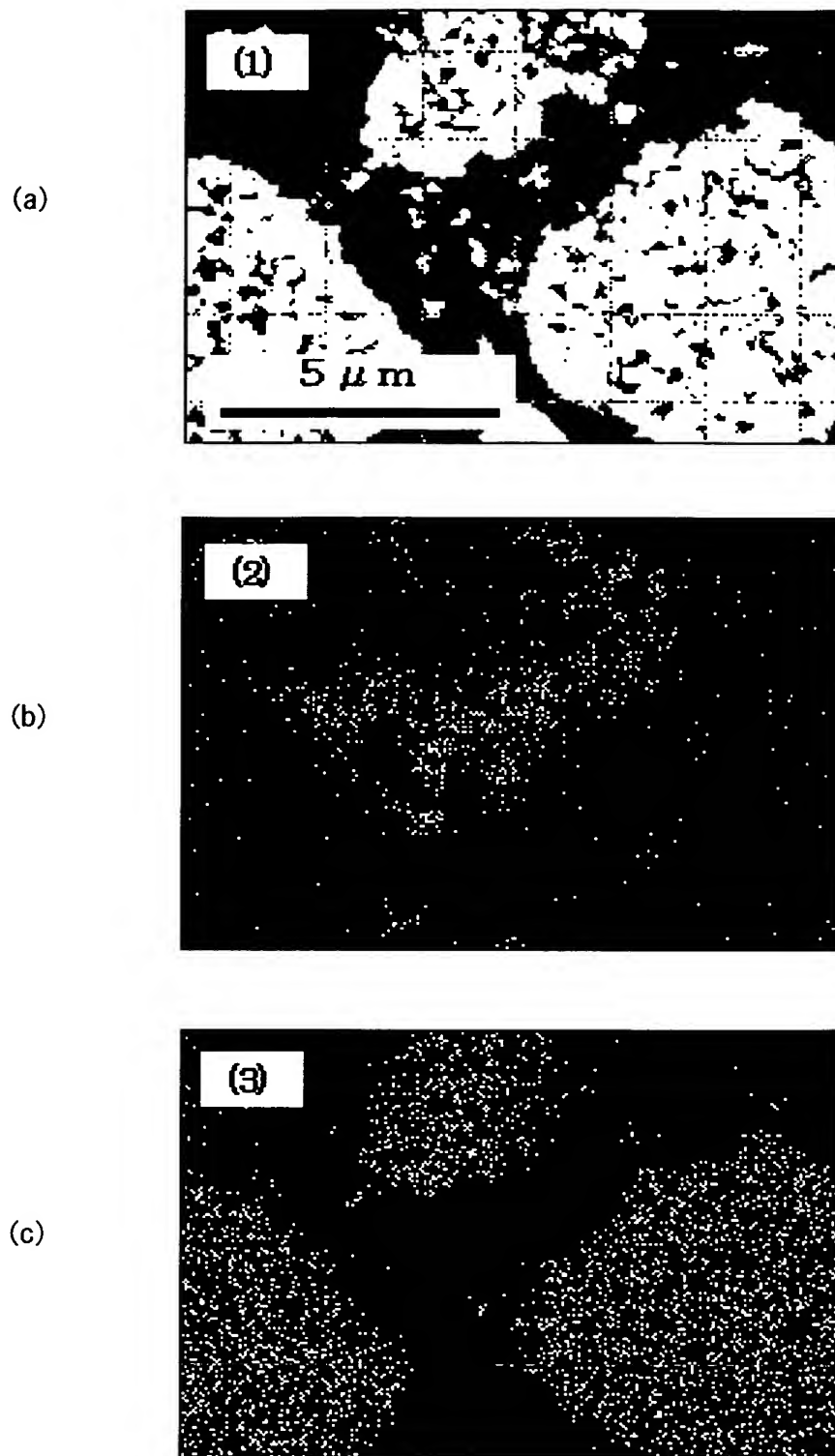
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極活物質において、リチウムイオン伝導性及び高温特性を両立する。

【解決手段】 複合酸化物を含む粒子の表面の少なくとも一部に複合酸化物を含む被覆層を形成してなる正極活物質である。粒子は、層状構造を有しリチウム及びニッケルを主成分とする第1の複合酸化物を含有する。被覆層は、リチウム及びチタンを主成分とする第2の複合酸化物を含有する。第1の複合酸化物と上記第2の複合酸化物との重量比率は96:4～65:35である。正極活物質の平均粒子径は5  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ である。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 1 0 7 5 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社